UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année scolaire 1940-1941 N° 289

Contribution à l'étude des chlorures de chaux et à leur conservation

THÈSE

20 MARS 1942

présentée et soutenue publiquement le 1941
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE STRASBOURG (PHARMACIE)

PAR

Yves NICOLAS
Pharmacien

JURY

Examinateurs de la Thèse	M. A. GUILLAUME, Professeur, Président.	
	M. C. LAPP, Professeur	Juges
	M. P. CORDIER, Professeur	

PARIS
VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS
23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23
1941

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année scolaire 1940-1941 N° 289

Contribution à l'étude des chlorures de chaux et à leur conservation

THÈSE

20 MARS 1942

présentée et soutenue publiquement le 1941
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE STRASBOURG (PHARMACIE)

PAR

Yves NICOLAS
Pharmacien

JURY

Examinateurs de la Thèse	M. A. GUILLAUME, Professeur, Président.	
	M. C. LAPP, Professeur	Juges
	M. P. CORDIER, Professeur	

PARIS
VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS
23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23
1941

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ⁂, C. ❋.
VOLMAR, *Assesseur*, ✻ I. ⁂.
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ⛄, ⛸, ⁂.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ⁂, ❋.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ⁂, C. ❋	Bactériologie
	LAVIALLE, ✻, I. ⁂, ❋	Botanique
	VOLMAR, ✻, I. ⁂	Chimie organique
	GUILLAUME, O. ✻, ⛸, I. ⁂, O. ☸.	Pharmacie galénique
	LAPP, I. ⁂.....	Chimie analytique
	CORDIER, ⁂.....	Pharmacie chimique
	R. SARTORY, ⁂, ☸	Matière médicale

MAITRE DE CONFERENCE

M. DUQUENOIS . . .. Toxicologie

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ⁂, ❋.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY.....	Hygiène
	LAVIALLE	Hydrologie
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	PRELOT	Législation et Déontologie
	CORDIER	Chimie biologique
	R. SARTORY	Cryptogamie

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, I. ⁂ ⛸, ...	Chimie pharmaceutique
Mme	LALLEMAND ❶	Chimie et Physique
M.	LEDOUX.	Bactériologie et Parasitologie
	JÆGER	Histoire naturelle

UNIVERSITÉ DE CLERMONT

ECOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

PROFESSEURS DE PHARMACIE

DIRECTEUR :

M. J. CASTAIGNE, C. ✲, I. ⸙.. Membre associé national de l'Académie de Médecine.

PROFESSEURS :

MM. L. BERT, I. ⸙ ..... Chimie biologique.
Mme L. BLANQUET, ✲, I. ⸙ .... Physique.
MM. P. FEBVRE, ⸙ ..... Matière médicale.
J.-B. FOURNIER, I. ⸙ ..... Pharmacie galénique.
M. D. GAUTHIER, I. ⸙ .... Chimie.
M. LEVADOUX, O. ✲, I. ⸙ . Hydrologie.
P. MORNAC, I. ⸙ ..... Bactériologie et hygiène.
R. VAURS, ⸙ ..... Histoire naturelle. Parasitologie.

PROFESSEUR SUPPLEANT

M. G. DASTUGUE ..... Physiologie.

SECRETAIRE

M. G. CUVIER, I. ⸙.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543517_0063

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE

Qui m'a guidé vers l'art pharmaceutique. En témoignage de mon attachement et de ma très vive affection.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. GUILLAUME
Officier de la Légion d'Honneur

AUX MEMBRES DE MON JURY

MESSIEURS LES PROFESSEURS CH. LAPP ET P. CORDIER

Hommage de respect et de reconnaissance.

Contribution à l'étude des chlorures de chaux et à leur conservation

INTRODUCTION

Les premiers travaux relatifs aux Chlorures décolorants purent publiés en 1789, dans les *Annales de Chimie*, par BERTHOLLET [1]. (Description du blanchiment des toiles et des fils par l'acide muriatique oxygéné).

Cet ouvrage fut, pendant longtemps, le manuel indispensable des teinturiers.

Son procédé d'obtention du Chlorure de potasse fut appliqué dans l'industrie et le produit connu sous le nom d' « Eau de Javel ou Javelle » (Dict. acd.).

Ce procédé, né en France, passa ensuite en Angleterre.

Le Chimiste TENNANT [4], au lieu d'utiliser, comme en France, l'eau ou l'eau alcaline pour retenir le Chlore, employa la chaux.

Il obtint ainsi un autre produit de blanchiment, connu sous le nom de poudre de TENNANT et de KNOX.

Dès cette époque, l'emploi du Chlorure de chaux se généralisa et pour le blanchiment et à cause de ses propriétés désinfectantes.

En 1793, à l'armée du Rhin, le chirurgien PERCY utilisa l'eau de Javel contre la « gangrène d'hôpital ».

Puis MASUYER, de Strasbourg, l'employa comme désinfectant de l'air, dans les salles d'hôpitaux.

« Le muriate suroxygéné de chaux, disait-il, laisse dé-
« gager petit à petit, le chlore qui détruit les miasmes
« produits par le malade, à mesure de leur émission et
« garantit autant que possible les deux voisins des fu-
« nestes effets de cette émission, qui ne traverse pas im-
« punément cette atmosphère. »

Leurs applications médicales furent nombreuses ; déjà, en 1808, D'ARLING [3] se servit du chlorure de soude comme produit désinfectant. La médecine expérimenta les chlorures dans les cas où la thérapeutique ordinaire avait été sans action ; ils donnèrent parfois des résultats positifs.

En 1812, le Docteur ESTIENNE, comme PERCY, employa le Chlorure de chaux pour répandre entre les lits des malades atteints de typhus et en retira des avantages appréciables pour l'assainissement des hôpitaux.

En 1822, le Docteur PATISSIER conseilla aux blanchisseuses, l'emploi de l'eau de Javel, dans la désinfection du linge des malades.

En 1825, le Pharmacien LABARRAQUE publia un traité sur la « manière de se servir du Chlorure de Sodium » et contribua à la vulgarisation de l'emploi des Chlorures de chaux et de soude, comme moyens de désinfection.

Le premier, il fit utiliser les chlorures dans les boyauderies, pour enlever les muqueuses intestinales et empêcher la putréfaction des tissus.

Il en indiqua ensuite l'emploi, dans la désinfection des cadavres, des paniers à poissons, de l'air, des salles de dissection, des mains, et pour obtenir la salubrité dans les lazarets [6].

En 1914, dès le début de la guerre, en plus des désinfectants ordinaires, tels que la teinture d'iode et l'eau oxygénée, on utilisa des solutions diluées d'eau de Javel

ou de liqueur de Labarraque, mais ces solutions, tout en ayant un très puissant pouvoir bactériologique, causaient de l'irritation dans le traitement des plaies.

A la fin de la même année, une mission française dirigée par le Docteur Alexis Carrel, assisté de H. D. Dakin, E. K. Dunham, M. Daufresne, etc..., s'installa à l'hôpital du Rond Royal à Compiègne pour étudier les moyens de lutter efficacement contre les graves infections résultant des blessures de guerre. Parmi les substances retenues comme les plus actives se trouvaient la liqueur de Labarraque neutralisée, connue sous le nom de liqueur de Dakin, et les chloramines organiques.

Les chlorures de chaux et de soude ne sont pas les seuls utilisés comme moyens thérapeutiques ; on fait aussi emploi de l'hypochlorite d'aluminium, de l'alun chloré ou liqueur de Wilson, de l'hypochlorite de magnésium ou liqueur décolorante de Grouvelle ou de Ramsay, de l'hypochlorite de zinc ou sel décolorant de Warrentrapp, du chlorozone ou eau de Boulogne, qui n'est qu'une variante de la liqueur de Labarraque.

Cependant, de tous les chlorures décolorants, tant au point de vue industriel que médicamenteux, le plus important est le chlorure de chaux.

C'est lui qui sert de point de départ à la préparation des autres hypochlorites, dont l'emploi est commun dans l'industrie comme produit de blanchiment et dans la Défense passive comme destructeur des principaux agents nocifs.

A maintes reprises, on a constaté que le chlorure de chaux était instable dans un milieu humide et variait de titre suivant la température.

Le but de notre étude est la recherche des moyens de remédier à ces altérations, pour le chlorure de chaux or-

dinaire et pour les hypochlorites à haut titre, que l'on trouve actuellement dans le commerce.

C'est en nous inspirant des travaux antérieurs de MM. Filandeau et Cottineau, du Laboratoire Central du Ministère de l'Agriculture, et de M. le Professeur Guillaume, de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, « sur les extraits et eaux de Javel du commerce », que nous avons entrepris, au laboratoire de Pharmacie galénique, les expériences qui font l'objet du présent travail.

Au cours de cette étude, nous nous proposons de suivre le plan suivant :

1° Etude générale des chlorures de chaux et hypochlorites de calcium à haut titre (leur préparation, constitution, propriétés, méthodes de dosage, conservation, sous-produits et utilisations).

2° Travaux effectués au laboratoire :

a) Epreuve de conservation prolongée ;

b) Epreuve de vieillissement accéléré ;

c) Epreuve de dilution avec divers facteurs.

3° Conclusions.

Mais avant d'entrer dans le détail de notre travail et d'en exposer les résultats, nous tenons à exprimer toute notre respectueuse gratitude à M. le Professeur Guillaume, qui a bien voulu nous inspirer le sujet de notre thèse, nous accueillir dans son laboratoire et nous guider de ses conseils éclairés, dans la réalisation de nos recherches.

Nous exprimons également toute notre reconnaissance à MM. les Professeurs Lapp et Cordier, qui ont bien voulu examiner notre travail et accepter de faire partie de notre jury de thèse.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE GENERALE DES CHLORURES DE CHAUX ET HYPOCHLORITES DE CALCIUM A HAUT TITRE

A. — Préparations

Les chlorures décolorants ne sont pas, à proprement parler, des chlorures, mais des mélanges de chlorures, carbonates et hypochlorites alcalins et alcalino-terreux.

Ces corps doivent leur action décolorante et désinfectante aux hypochlorites ; d'où la nécessité pour l'industrie de préparer des chlorures renfermant un très fort pourcentage de chlore actif et qui soient stables en même temps.

1° Autrefois, le chlorure de chaux a été préparé de diverses façons.

Avec le procédé Labarraque [5] on partait de chaux fraîchement éteinte, bien délitée ; celle-ci, mêlée à un sel marin, brassée pour avoir un mélange bien homogène, était placée dans des vases où l'on faisait arriver un courant de chlore.

On jugeait l'opération terminée par le procédé suivant : une partie du chlorure obtenu était additionnée de 130 parties d'eau et cette solution devait déclorer quatre parties et demie de sulfate d'indigo.

Dans le procédé Oberkamp [5] :

On introduisait de la chaux délitée et réduite en poudre fine, dans des tonneaux traversés en leur milieu par un axe creux, percé de trous, par lesquels arrivait le chlore, et on faisait tourner ces tonneaux pour avoir une masse bien homogène.

Mais l'appareil s'usait et la masse s'échauffait rapidement, ce qui constituait un grave défaut.

Dans le procédés des Arts [5] :

A l'intérieur d'une chambre bien fermée, garnie de planches et présentent la plus grande surface possible, on plaçait de la chaux délitée en couches minces, qui était retournée de temps à autre, pour empêcher la formation d'une croûte.

On y faisait arriver, ensuite, un courant de chlore, en évitant une trop forte température. qui aurait donné naissance à des produits impropres au blanchiment.

Actuellement, dans l'industrie, on opère de façon identique.

On fait agir, jusqu'à saturation, du chlore gazeux, desséché et privé d'acide chlorhydrique, sur de l'hydrate de chaux finement pulvérisé.

Cet hydrate doit présenter un certain degré d'humidité, pour faciliter la réaction (5 à 6 % d'eau en excès), la température ne doit pas dépasser 30 à 40°, afin d'empêcher la formation de chlorate [21].

On peut opérer soit d'une façon intermittente, soit d'une façon continue [39].

Dans le premier cas, l'hydrate de chaux est étalé en couches minces sur des tablettes en bois, placées dans des chambres closes, les unes au-dessus des autres, en chicane.

On fait arriver le courant de chlore à la partie supé-

rieure ; avec un aspirateur on provoque un remous pour faciliter l'absorption de la chaux.

Dans le deuxième cas, la chaux poussée dans de grands cylindres horizontaux par des agitateurs, s'y trouve en contact avec le chlore gazeux circulant en sens inverse.

A la sortie, la chaux, transformée en chlorure de chaux, tombe directement dans des fûts d'emballage.

Remarque : La quantité de chlorure de chaux dépend de la chaux employée ; il faut qu'elle soit pauvre en silice, alumine et magnésie, car ces impuretés font baisser le degré chlorométrique et donnent des chlorures de chaux instables absorbant facilement l'humidité de l'air.

2° Depuis quelques années on emploie un nouveau procédé pour obtenir du chlorure de chaux plus stable et de titre supérieur au produit ordinaire.

On fait agir, pour cela, du chlore gazeux sur de la chaux hydratée, très finement pulvérisée, pour augmenter la surface de réaction, et maintenue en suspension dans le tétrachlorure de carbone [30].

On peut encore faire une chloruration ménagée, suivie d'une dessiccation dans le vide.

A côté de ces chlorures de chaux titrant environ 120° chlorométriques, il existe des hypochlorites à haut titre, très stables et de titre supérieur à 200° chlorométriques.

Ces hypochlorites sont obtenus par des procédés industriels spéciaux, tenus secrets par les fabricants, qui permettent de fixer sur la chaux une quantité de chlore plus importante que dans la fabrication du chlorure de chaux ordinaire.

Enfin [25] ,sans obtenir de résultat pratique, on a cherché dans l'industrie à utiliser, comme chlorures décolorants, des composés plus ou moins basiques, se formant

au cours de l'action du chlore sur les laits de chaux et de formules, telles que :

$$(Clo)^2Ca(OH)^2$$

Ou :

$$(Clo)^2Ca2(OH)^2Ca$$

B. — Constitution du chlorure de chaux

Le chlorure de chaux était considéré, autrefois, par les chimistes comme un mélange équivalent d'hypochlorite et de chlorure de chaux, résultant de l'action du chlore sur la chaux.

D'après Goepner [7], le chlorure de chaux ne se forme qu'en utilisant un chlorure impur contenant de l'acide chlorhydrique, ou une chaux contenant du carbonate de calcium.

Il constata qu'un chlorure de chaux, obtenu avec des produits exempts d'impuretés et traité par l'alcool pour dissoudre le chlorure de calcium, ne donnait pas, après évaporation de cet alcool, un résidu assez important permettant de conclure à sa présence.

Tarugi [13] considérait les hypochlorites, en général, comme des chlorures de peroxydes, l'hypochlorite de chaux répondant à la formule :

$$Cao_2Cl_2OH_2$$

Richter et Junker [8] ont admis comme formule du chlorure de chaux :

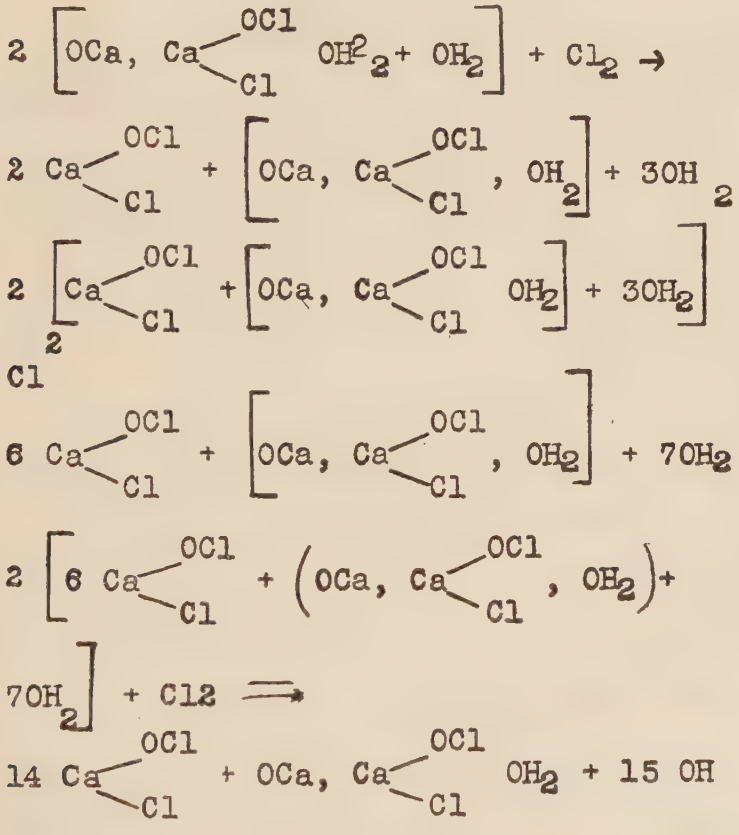
$$\begin{matrix} Clo \\ Cl \end{matrix} \Big\rangle CaOH_2$$

déjà proposée par Odling.

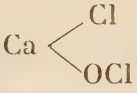
Cette formule s'accorde d'ailleurs avec les travaux de Ditz [11]. Le chlore, en agissant sur la chaux humide, donne un composé intermédiaire suivant la réaction :

$$Cl_2 + 2(OH)^2Ca—OCa,Ca \begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix}$$
$$OH_2 + OH_2$$

En chlorant à nouveau on obtient les équations suivantes :



Et ce n'est qu'à la suite de chlorurations successives que l'on obtiendrait un chlorure de chaux ayant pour formule limite :



Neumann et Hauck [24] ont préparé un chlorure de chaux dont la formule est :

$$3(CaOCl^2)\,CaO,6OH^2$$

Elle ne diffère de celle de Ditz :

$$3(CaOCl^2)\,CaO,4OH^2$$

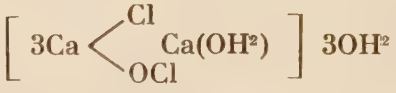
que par la teneur en eau.

Reprenant cette étude, Neumann et Haebler [29] ont signalé que le chlore ne devait pas être sec.

En opérant à une température comprise entre 15° et 20°, ils ont isolé un chlorure de chaux de même formule que celui de Ditz.

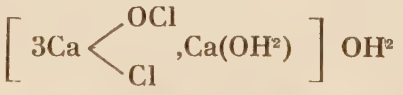
Puis Neumann et Kröger [34], en étudiant la formation du chlorure de chaux, ont mis en évidence deux formules.

L'une :



correspond au chlorure commercial.

L'autre :



se forme, suivant que l'on opère à une température inférieure ou supérieure à 0°.

D'après eux, l'eau, entrant en réaction, joue un rôle catalytique, en facilitant la diffusion du chlore dans ces produits et contribue à donner au chlorure de chaux une formule stable et définie.

Enfin, à la suite d'une étude physico-chimique du chlorure de chaux [38], on a mis en évidence l'existence de différents composés chlorés, par prélèvement d'échantillons à des intervalles réguliers, et dans des conditions atmosphériques diverses.

Le chorure de chaux serait un mélange de cristaux ayant comme constituant essentiel :

$$(ClO)^2Ca$$

et de chlorure basique :

$$Cl_2Ca(OH)_2CaOH_2$$

De toute façon, il est nécessaire de partir de corps exempts d'impuretés, pour obtenir un chlorure de bonne qualité, renfermant peu de produits inactifs et qui, traités par l'eau, donne un très faible résidu.

C. — Propriétés

Le chlorure de chaux

Le chlorure de chaux est un poudre blanche, hygroscopique, de saveur âcre, à réaction alcaline et exhalant une odeur chlorée.

Exposé à l'air pendant quelque temps, il se forme des grumeaux et, à l'air humide, il se transforme en une masse visqueuse ; délayé avec de l'eau il donne un léger dépôt de carbonate et d'hydrate de chaux et cède à l'eau le chlorure de calcium, l'hypochlorite et un peu d'hydrate de chaux.

C'est un corps instable ; — d'Arcet et Gaultier de Claubry, en 1826, avaient constaté qu'une solution de chlorure de chaux abandonnée à l'air, perdait du chlore et donnait du carbonate de chaux.

Que le chlorure de chaux (ou une solution de ce chlorure), exposée à un courant de CO^2, était décomposé en donnant un dégagement de chlore avec formation de carbonate et que, si l'on privait l'air de CO^2 par les alcalis, les solutions de ce chlorure étaient stables.

La chaleur active sa décomposition.

A une température supérieure à 40°, le chlorure donne naissance à la formation de chlorate.

La solution est plus stable et n'est transformée que par l'ébullition.

Son titre diminue sous nos climats, et d'une façon plus accentuée dans les pays chauds.

Les hypochlorites de calcium à haut titre, du commerce, sont plus stables, leur concentration est constante et leur conservation est beaucoup plus longue, même dans un milieu plus défavorable.

Remarque : A côté du chlorure de chaux, l'industrie prépare également de l'*hypochlorite de sodium cristallisé.*

Ce corps possède des propriétés oxydantes très énergiques, mais il se décompose assez facilement, même sans être soumis à l'influence de l'anhydride carbonique.

Il est employé en solutions de diverses concentrations, qui doivent être très souvent titrées.

D. — Méthodes de dosages employées pour le titrage des Hypochlorites

Rappelons que le degré chlorométrique en France est :

Le nombre de litres de chlore que peut dégager un kilogramme de chlorure de chaux sous l'action des acides.

En Angleterre et dans quelques autres pays, il corres-

pond au nombre de grammes de chlore actif que dégagent 100 grammes d'hypochlorite.

En outre, la pharmacopée française de 1937 spécifie que le chlorure de chaux doit titrer au moins 90° chlorométriques (au Codex de 1908, elle exigeait 110° chlorométriques).

Au Codex, la définition du degré chlorométrique manque de précision, elle n'est pas la seule qui ait été donnée ; certains auteurs faisant intervenir la notion de chlore actif sans en donner de définition nettement déterminée.

Ainsi pour Jungfleisch [30], la « Chlorométrie a pour objet de déterminer la quantité de chlore actif que peuvent fournir les chlorures décolorants, c'est-à-dire la quantité de chlore libre que ces mélanges dégagent quand on les traite par un acide dilué ».

Deniges [19] fait intervenir l'idée d'équivalence :

Pour lui, « le nombre de degrés d'un chlorure de chaux indique le nombre de litres de chlore mesurés à 0° et 760 mm. de pression, auxquels équivaut un kilog de chlorure ».

La quantité de chlore actif que l'on fait intervenir n'est ni le chlore total, ni le chlore contenu dans l'hypochlorite, c'est le pouvoir oxydant de certains corps, évalué en chlore.

Les hypochlorites commerciaux renferment des produits autres que les hypochlorites et, en prenant comme méthode de dosage celle de Bunsen simplifiée :

$$2ClOH+2IK=2I+ClK+HOK_1$$

on s'aperçoit qu'à une molécule d'hypochlorite, contenant un seul atome de chlore, correspondent *deux* atomes d'iode, alors qu'*un* atome d'iode correspond à *un* atome de chlore.

Ceci s'explique par le fait que c'est l'atome d'oxygène libre de la molécule d'hypochlorite qui intervient pour fournir la deuxième moitié de chlore, cédée par les chlorures contenus dans ces hypochlorites.

Pour traduire les résultats on compare le pouvoir de l'oxygène au pouvoir oxydant du chlore [30].

Les définitions suivantes ont été proposées :

Degré français :

« Le degré chlorométrique exprime en chlore le pouvoir « oxydant de un kilogramme d'hypochlorite (ce chlore « étant compté en litres de gaz sec, mesuré à 0° sous la « pression de 760 mm. de Hg.) »

Degré anglais :

« Le degré chlorométrique exprime en chlore le pou« voir oxydant de 100 gr. d'hypochlorite (ce chlore étant « exprimé en grammes) [30]. »

Pour effectuer le dosage, il faut opérer sur un échantillon moyen en peser 10 grammes exactement, on les délaie dans 100 cc. d'eau, on agite quelques minutes, on laisse déposer, puis on décante le liquide clair surnageant dans un flacon jaugé de un litre ; on reprend ensuite, avec 100 cc. d'eau, le résidu, on laisse reposer et on décante.

Cette opération répétée cinq ou six fois, on entraîne avec un jet de pissette le résidu resté dans le mortier et on complète le volume à un litre.

C'est sur le liquide agité avec soin que l'on opère le dosage.

1. — Méthode officielle du Codex

A un volume connu de la solution d'hypochlorite, on ajoute un excès d'iodure de potassium et on acidifie par l'acide acétique.

Il y a décomposition du chlorure de chaux et libération d'une certaine quantité de chlore qui, en milieu acide, déplace une même quantité d'iode provenant de l'iodure de potassium.

L'iode libéré est titré par l'hyposulfite de soude N/10.

2. — Méthode de Gay-Lussac (Codex 1908)

Dans un volume connu de solution d'acide arsénieux, additionnée de sulfate d'indigo, on fait tomber goutte à goutte la solution de chlorure de chaux.

L'acide arsénieux, par oxydation, donne de l'acide arsénique, avant que l'indigo soit décoloré.

La décoloration marque la fin du dosage.

Mais cet indicateur se décolore progressivement et sa décoloration peut avoir lieu avant l'oxydation complète de l'acide arsénieux ; aussi faut-il refaire un autre dosage en ajoutant l'indigo qu'à la fin de l'opération.

Deniges a utilisé la même méthode, mais se sert de : BrK, en solution ou en cristaux, comme indicateur.

A la fin de la réaction une goutte de solution de chlorure de chaux donne un dégagemnt de Br, qui colore la solution en jaune.

3. — Méthode de Pellerin

Cette méthode modifie celle du Codex en acidulant par : ClH au lieu d'utiliser CH_3COOH.

L'inconvénient de cette méthode est qu'en milieu chlorhydrique, les chlorates accompagnant les hypochlorites, agissent sur l'IK tout en n'ayant pas la valeur oxydante de ces derniers sels.

4. — Méthode Penot-Lunge

En opérant dans un milieu acide, la méthode de Gay-Lussac donne des erreurs, lorsque dans les chlorures se trouvent des chlorates.

Avec cette méthode on opère en milieu alcalin, l'excès d'alcalinité étant dû à un carbonate acide :

$(CO_3HNa$ ou $CO_3HK)$

On emploie comme réactif le papier ioduro-amidonné et on opère par touches.

Cette méthode a été modifiée par Rodt, qui ajoute à la solution, quand le papier ioduro-amidonné commence à se colorer, 1 cc. de solution ioduro-amidonnée.

Le chlore actif, encore présent dans la solution, mais non décelable par la réaction à la touche, réagit et donne un dégagement d'iode, qui colore en bleu la solution.

On fait disparaître cette teinte par l'addition d'une solution titrée d'arsénite alcalin.

5. — Méthode de Kolthoff

La solution chlorée est versée dans la solution arsénieuse additionnée d'acide acétique et quelques gouttes de méthylorange jusqu'à décoloration complète de l'indicateur.

D'après Ditz et May [31], de ces différentes méthodes,

celle de Penot-Lunge donne toujours des résultats plus faibles que celle de Bunzen.

La méthode Kolthoff donne des résultats incertains et généralement trop élevés.

La modification de Rodt permet d'arriver à une précision à peu près égale à celle fournie par la méthode iodométrique.

Les résultats ainsi obtenus sont en général un peu plus faibles.

6. — Méthode de Poncius

Cette méthode, préconisée par Royer [23], est basée sur l'action du chlore, en milieu alcalin, sur une solution de : IK avec formation d'Io_3K.

Lorsque tout le chlore est combiné, l'IK réagit sur l'Io_3K, avec mise en liberté d'iode ; cette réaction ne se produit qu'en milieu acide (CO_2).

Cet iode libéré colore en bleu l'empois d'amidon.

7. — Méthode Nakamura [26]

Elle consiste à prendre 50 cc. d'une solution de Chlorure de Chaux à 5 ou 6 0/00 et à y ajouter 3 à 5 cc. d'eau oxygénée à 3 %.

On fait bouillir quelques minutes.

On neutralise ensuite par NO^3H et on titre par une solution de : $NO_3AgN/10$ en présence de bichromate de potassium comme réactif.

8. — Méthode Hanriot [24]

Hanriot a proposé aussi, autrefois, un titrage des hypochlorites en mesurant les volumes d'oxygène que ces corps sont susceptibles de dégager sous l'influence du péroxyde de cobalt.

9. — Méthode de Ducelliez

Ducelliez [14] opérait sur du chlorure de cobalt et mesurait le volume de chlore dégagé en opérant au voisinage de 15° et en tenant compte des variations barométriques.

Cette méthode donnait, d'après l'auteur, des résultats voisins de la méthode de Gay-Lussac, après correction à l'aide des tables de Lunge.

Pour les dosages que nous aurons à faire par la suite, nous utiliserons la méthode officielle du Codex et celles préconisées par Pellerin et Poncius.

E. — Conservation et rétrogradation du Chlorure de Chaux

Ainsi qu'il est dit au Codex, le chlorure de chaux doit être conservé à l'abri de la chaleur, de la lumière, de l'humidité et de l'air, dans des vases en verre ou mieux en grès, bien bouchés ; il a été observé des décompositions spontanées avec explosion [28].

Il a été même signalé à Berne [12] un incendie occasionné par des paquets de chlorure de chaux qui avaient été conservés dans une boîte en bois.

Les chlorures de chaux conservés en fûts de bois [24]

subissent une perte qui ne semble pas proportionnelle à leur richesse en chlore, elle dépend de la pureté et surtout du degré de dessiccation de ces chlorures ; car, c'est le chlorure de calcium qui le rend hygroscopique : une augmentation de poids d'environ 10 % provenant de la fixation de la vapeur d'eau atmosphérique sur le $CaCl_2$.

En outre, la décomposition est facilitée par le fer ou le zinc : le produit s'agglomère, perd son pouvoir oxydant et se carbonate au contact du CO_2 de l'air dans des proportions importantes.

Les hypochlorites à haut titre sont stables. Ils contiennent une petite quantité de chlorure de calcium.

Ils sont peu hygroscopiques.

Dès leur fabrication ils sont soustraits à l'action de l'air en les plaçant dans des fûts métalliques recouverts extérieurement d'une peinture à l'aluminium et revêtus intérieurement d'une peinture antichlore (vernis ou une peinture laquée), ce qui augmente leur degré de conservation.

La perte de chlore subie par les chlorures de chaux s'observe également dans les solutions d'hypochlorites.

Avec le temps, les eaux de Javel [22] diminuent de titre, rétrogradent avec formation de chlorures, chlorates, perchlorates et dégagement de chlore ; tandis qu'avec les extraits, de titre supérieur à 40° chlorométrique, on a formation de chlorure de sodium et d'oxygène [30].

La rétrogradation des eaux de Javel paraît proportionnelle à la richesse en chlore.

Il faut noter que le bichromate de sodium, dont les propriétés conservatrices sont dues au rôle d'écran coloré du bichromate, empêche l'action de certains rayons actiniques qui favorisent la perte du chlore ; que, dans les flacons enveloppés de papier noir ou teintés, leur conservation est meilleure que dans les flacons translucides.

La vente des chlorures de chaux et des produits qui en dérivent est règlementée par les pouvoirs publics [31, 32].

F. — Produits dérivant du Chlorure de Chaux

A côté du chlorure de chaux solide, l'industrie fait usage des solutions de chlorure de chaux, pour le blanchiment.

Au lieu d'utiliser la chaux, on peut employer d'autres bases alcalines.

Deux préparations sont surtout importantes: ce sont les chlorures de soude et de potasse, connues sous les noms d'eau de Javel et de Liqueur de Labarraque.

La première est utilisée surtout comme le chlorure de chaux dans le blanchiment.

La seconde est destinée à des usages médicaux.

1. — Eau de Javel et extraits de Javel

A l'origine, l'eau de Javel désignait l'hypochlorite de potassium.

Préparée par Berthollet en faisant barboter un courant de chlore dans une solution de carbonate de potassium [2], cette solution était utilisée pour le blanchiment.

Ensuite, on substitua la soude à la potasse, car ce dernier produit était trop onéreux.

Actuellement l'eau de Javel désigne : la solution d'hypochlorite de soude.

On emploie très peu l'hypochlorite de soude à l'état solide, à cause de son manque de stabilité ; on fait usage surtout des solutions.

Pour lés obtenir, on fait barboter du chlore gazeux dans une solution de carbonate de sodium ou on fait agir un

courant de chlore dans une solution refroidie de soude caustique en excès, afin d'en assurer la stabilité.

Un autre procédé consiste à faire passer un courant de chlore dans une solution de sulfate de sodium additionnée de lait de chaux. Il y a formation d'hypochlorite de soude et précipitation de sulfate de calcium que l'on élimine par filtration.

La méthode la plus simple consiste à faire agir une solution de chlorure de chaux sur une solution de sulfate ou de carbonate de soude :

$$SO_4Na_2+(ClO)_2Ca=2ClONa+SO_4Ca$$

$$CO_3Na_2+(ClO)_2Ca=CClONa+CO_3Ca$$

Industriellement la fabrication des hypochlorites de soude est solidaire de celle des cristaux de soude.

Les eaux mères impures de la cristallisation de la soude sont traitées, après une légère purification, par du chlorure de chaux.

On décante : l'eau de Javel surnage et, par addition d'eau, on prépare des solutions titrant 12 à 14° chlorométriques, qui sont les solutions commerciales.

On prépare aussi des extraits dont le titre en chlore doit être au moins égal à 40° chlorométriques et des solutions inférieures à 12°, qui doivent porter obligatoirement leur titre.

Actuellement le procédé électrolytique tend à supplanter les autres.

On part d'une solution de sel marin, que l'on électrolyse, en laissant réagir entre eux les ions qui se forment.

Les solutions d'hypochlorite préparées ainsi et constituées par des ions chargés électriquement sont plus actives que celles renfermant des éléments atomiques.

2. — La Liqueur de Labarraque ou solute d'hypochlorite de sodium alcalin

Elle est préparée à partir d'une solution d'hypochlorite de chaux dont la partie soluble est précipitée par une solution de carbonate neutre de sodium cristallisé officinal. Cette solution, à faible odeur de chlore, retient un léger excès de carbonate alcalin, qui contribue à assurer sa conservation.

Cette solution doit fournir deux fois son volume de chlore actif ou 6 gr. 34 de chlore libre par litre. Elle titre 2° chlorométriques.

Au Codex, nous avons la formule suivante :

Chlorure de chaux sec officinal	20 gr.
Carbonate neutre de sodium cristallisé officinal	40 gr.
Eau distillée	Q.S. 1.000 gr.

On a voulu préparer ce soluté, soit en faisant passer jusqu'à saturation un courant de chlore dans une solution d'hydrate de sodium [19] — mais cette solution était trop irritante pour les tissus — soit encore par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.

Ce dernier procédé donnait des solutions manquant de stabilité, aussi part-on du chlorure de chaux, bien que ce produit soit difficile à utiliser en thérapeutique, du fait de son alcalinité qui croît avec le temps.

Cette alcalinité cependant est nécessaire afin d'assurer à la solution sa stabilité.

Certaines pharmacopées, comme la Pharmacopée Suisse, contient des tableaux donnant la quantité de carbonate de soude nécessaire pour avoir une bonne solution, après avoir titré le chlorure de chaux employé.

Pendant la guerre, pour les traitements des plaies, on a

rendu la liqueur de Labarraque moins irritante tout en lui conservant ses propriétés antiseptiques.

Dakin [15] avait constaté que l'alcalinité de la liqueur de Labarraque dépendait de son mode de préparation ainsi que de l'action hydrolysante de l'eau qui, avec l'hypochlorite de soude, donnait de la soude et libérait de l'acide hypochloreux.

Il employa l'acide borique pour effectuer cette neutralisation et donna la formule de deux solutions :

L'une de concentration moyenne contenant 0,5 à 0,6 % d'hypochlorite de soude, pouvant être employée directement, et de courte conservation.

L'autre, plus concentrée, contenant environ 4 % d'hypochlorite de sodium, pouvant être conservée un mois et qui devait être diluée au moment de l'emploi.

Dans les deux cas, Dakin utilisait une suspension aqueuse de phtaléine pour déterminer l'alcalinité de ces solutions. D'autres formules ont été proposées par différents chimistes.

Pozzi ajoutait un mélange de carbonate de soude et de bicarbonate de soude à la solution d'hypochlorite de chaux [18].

Il obtenait une solution isotonique au sérum sanguin, sensiblement neutre à la phtaléine et contenant 0,5 % d'hypochlorite.

On a proposé aussi une solution préparée, à partir d'une dilution d'extrait de Javel, que l'on neutralisait par une solution d'acide acétique étendue d'eau et additionnée de 5 grammes de chlorure de sodium [26 bis].

On a encore utilisé, comme désinfectant des plaies, une solution à base de chlorure de chaux et d'acide borique [16].

Cette préparation manquait de stabilité, l'acide hypo-

chloreux étant décomposé aussitôt au contact de la matière organique.

Elle avait l'avantage de se préparer rapidement.

Daufresne [17], ayant remarqué le manque de stabilité des solutions de Dakin, signala, ainsi que Pozzi, qu'en ajoutant à une solution d'hypochlorite de chaux, un mélange de carbonate de soude sec et de bicarbonate, on avait une solution dont le titre en chlore restait constant plusieurs mois.

On trouve dans le commerce des solutions concentrées d'hypochlorite de sodium de longue conservation, que l'on neutralise par le bicarbonate de soude au moment de l'emploi.

Les Pharmacopées Italienne et Américaine se servent de phosphate bisodique comme tampon.

Ces solutions sont très instables, l'alcalinité du milieu varie rapidement.

Elles sont de moins bonne conservation que celles où il est fait usage, comme tampon, d'un mélange de carbonate et bicarbonate de soude [36].

Au Codex de 1937 on a introduit le soluté neutre dilué d'hypochlorite de sodium ou soluté dit de Dakin ayant la formule suivante :

Carbonate acide de sodium ..... 15 gr.
Soluté alcalin d'hypochlorite de sodium :
Q.S. correspondant à 7,764 de *Cl.* actif.
Permanganate de potassium : Q.S. pour colorer (environ) ..... 0 gr. 10
Eau distillée : Q.S. pour ..... 1.000 cc.

Ce soluté présente une réaction neutre à la phtaléine du phénol et, traité par l'acide chlorhydrique, fournit une fois et demie son volume de chlore actif (1°5 chlorométrique).

A côté de ces dérivés chlorés, on trouve aussi *des composés chlorés organiques*, dont l'usage fut préconisé, au début de la guerre, par Dakin.

Les solutions obtenues avec ces produits, contrairement aux solutions précédentes, sont stables.

Elles libèrent facilement de l'acide hypochloreux et leur pouvoir désinfectant s'exerce au contact des plaies traitées.

On les prépare en faisant agir, à basse température, les hypochlorites sur les sulfamides correspondantes, donnant ainsi des dérivés mono et dichlorés.

Au Codex français nous trouvons la chloramine T ou sel de sodium de la paratoluène sulfone chloramide, préparée en faisant agir un hypochlorite alcalin sur la parasulfamide du Toluène.

C'est une poudre blanche, à odeur chlorée, très soluble dans l'eau ; en se dissociant elle donne :

$$CH_3C_6H_4So_2NClNa + OH_2 = ClONa + CH_3C_6H_4SO_2NH_2$$

Cette chloramine, traitée par un acide, donne deux atomes de chlore.

Donc, à poids égal, elle possède le même pouvoir oxydant qu'un hypochlorite et sa toxicité est presque nulle.

A côté de cette chloramine, on trouve, dans le commerce, d'autres composés chlorés organiques utilisés en solutions, en poudres, en pommades et en comprimés, pour le traitement des plaies.

Mais, si les chloramines ont l'avantage de ne libérer le chlore que progressivement, de donner des solutions stables très antiseptiques et d'être peu irritantes pour les tissus, les hypochlorites ont néanmoins l'avantage d'être préparés avec des produits peu coûteux (condition très importante en temps de guerre), et de dissoudre plus facilement les tissus nécrosés [37].

G. — Utilisations des divers Chlorures

1. — Leur première utilisation fut de les employer comme agent décolorant et dans le blanchiment des fibres végétales (coton, lin, chanvre, pâte à papier), composées essentiellement de cellulose et de lignine.

Ce derniers corps, éliminé par les solutions d'hypochlorites, fait ressortir la blancheur de la cellulose.

Les fibres animales ne peuvent être que difficilement traitées par les composés chlorés, car le chlore se fixant sur la fibre par adsorption, la détruit partiellement et il se forme une combinaison de kératine chlorée.

Plus l'action est longue et plus la fibre est détruite profondément. Si la fibre acquiert au contact du chlore un aspect brillant, par contre elle ne peut être décatie et n'est plus lavable.

Lorsque l'on utilise, dans le blanchiment, des dissolutions de chlorure de chaux, il faut avoir soin de bien les filtrer pour empêcher, après séchage, la formation de points foncés sur le tissu, dus à l'oxy-cellulose, qui est plus sensible à l'action des matières colorantes.

Pour éliminer le chlore de la fibre, on plonge le linge ainsi blanchi, pendant quelques heures, dans une solution d'hyposulfite de sodium.

Comme antichlore on utilise encore le perborate de sodium qui, tout en détruisant le chlore, engendre de l'oxygène naissant, qui agit comme agent de blanchiment.

Souvent, au chlorure de chaux, on préfère l'hypochlorite de soude qui est plus actif, car les sels de soude sont plus facilement éliminés par l'eau et le blanchiment est plus durable.

Les hypochlorites de sodium à haut titre sont très économiques pour le blanchiment.

Leur dissolution, très rapide dans l'eau, ne laisse que peu de boues. Les boues, retenant peu de chlore, peuvent être épuisées rapidement par une nouvelle addition d'eau.

Il en résulte un meilleur rendement.

Les solutions ne contiennent que du chlore actif.

Dans leur préparation tout le carbonate de soude est transformé en hypochlorite de sodium, sans formation de chlorure inactif, comme dans le cas du chlorure de chaux ordinaire, suivant les réactions :

$$CO_3Na_2 + (ClO)_2Ca \text{—} \; 2CLONa + CO_3Ca \quad (1)$$

$$CO_3Na_2 + 2Ca \begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix} \; 2ClONa + \underbrace{2ClNa}_{\text{inactif}} + 2CO_3Ca \quad (2)$$

Les boues formées par le CO_3Ca sont moins abondantes, dans la première réaction que dans la deuxième, pour une même quantité d'hypochlorite.

Le lavage de ces boues devient plus facile, car elles retiennent moins de chlore.

Les hypochlorites sont utilisés pour préparer des eaux et des extraits de Javel allant de 30 à 50° chlorométriques.

Les eaux de Javel à 12° se préparent dans des bacs en bois ou en ciment.

Les extraits sont préparés dans des bacs en ciment, avec revêtement anti-acide ou en tôle ébonitée.

La préparation des eaux de Javel, à l'aide de ces hypochlorites à haut titre, présente les avantages suivants :

La quantité de carbonate de soude, nécessaire à la fabrication, est réduite de moitié.

Les boues sont moins abondantes, le lavage plus rapide et l'enlèvement des traces de chlore retenues, plus facile.

Les extraits sont stables, leur perte en chlore étant beaucoup moins sensible que dans le chlorure de chaux ordinaire.

Leur utilisation, comme antiseptique, a été répandue pendant la guerre 1914-1918. Ils libèrent du chlore qui va se fixer sur la matière protéique des microbes et les détruit. A cet effet on utilise les solutions d'hypochlorites et les composés organo-chlorés.

En chirurgie, les solutions dites de Dakin et les chloramines en solutions aqueuses de 0,5 à 2 % sont les plus fréquemment employées.

Le chlorure de chaux est également d'un usage très fréquent pour la désinfection absolue des mains [19].

On le conserve en tubes scellés et paraffinés pour empêcher la baisse du titre.

Les hypochlorites cessent d'être actifs dès qu'il n'y a plus de dégagement de chlore ; à ce moment, si tous les germes morbides ne sont pas détruits, ceux-là continuent à se développer et réinfectent la plaie.

Dakin et Dunham ont étudié le pouvoir bactéricide des solutions d'hypochlorite de soude dans l'eau en présence du sang [20].

Ils ont refait les mêmes expériences, en utilisant cette fois les chloramines et constaté que ces dernières possédaient un pouvoir bactéricide plus puissant, plus complet et que leur toxicité est nulle.

L'utilisation du chlore et des dérivés chlorés dans l'épuration des eaux est actuellement d'usage courant. Elle n'en est pas moins récente.

C'est en 1911 que les premiers essais de javellisation des eaux furent faits en France, dans le traitement des eaux de la Marne. Ce procédé se répandit durant la guerre de 1914-1918. Les Anglais utilisèrent, au début, le chlorure

de chaux ordinaire, procédé qui présentait les inconvénients d'obstruer les appareils par un dépôt de carbonate de chaux, d'avoir une composition variable et d'être instable à la chaleur et à l'humidité.

L'emploi du chlore liquide et de l'eau de javel fut mis en pratique, mais le premier procédé nécessitait l'emploi d'un appareillage spécial qui était trop peu maniable ; le second avait l'inconvénient d'être trop dilué. Mais que l'on utilise le chlore lui-même ou les hypochlorites, c'est le chlore qui est le produit actif, agissant soit comme oxydant pour certaines bactéries, soit comme chlorurant pour d'autres.

A cette action chimique du chlore s'oppose l'action physique, théorie mise en pratique à Verdun par Bunau-Varilla, qui obtenait une stérilisation parfaite de l'eau avec des doses ultra-réduites d'hypochlorite, inférieures à celles exigées pour détruire les matières organiques contenues dans l'eau. Il faisait suivre l'action du chlore d'un brassage énergique à l'obscurité [35].

Dans l'emploi du procédé de javellisation, on peut soit surchlorer le liquide et neutraliser ensuite l'excès de chlore pour éviter le mauvais goût, soit mettre exactement la quantité nécessaire d'hypochlorite pour avoir une eau non polluée.

Pour obtenir ce résultat, il faut bien connaître le titre en chlore de l'eau de Javel et le degré de pollution.

En raison de l'instabilité de l'eau de Javel ordinaire, il y a avantage à préparer la solution stérilisante à partir d'hypochlorites de chaux basiques qui donnent des solutions concentrées ou non, de grande stabilité, et qui ne nécessitent pas de dosages fréquents.

2. — Une autre utilisation des chlorures de chaux est

leur emploi dans la défense contre les gaz de combat, dont on connaît les effets redoutables.

Pour cette défense, il y a lieu de recourir à diverses mesures de protection individuelle et de protection collective contre les toxiques au moment de leur émission et à des mesures de désinfection rapide et complète du matériel, des terrains, des abris qui peuvent avoir été souillés par des toxiques, tels que l'ypérite ou les arsines vésicantes (sternite, léwisite).

De nombreux essais ont démontré que les agents neutralisants les plus efficaces contre ces gas étaient les hypochlorites.

Il faut d'abord atteindre la molécule du toxique avant qu'il n'ait pu pénétrer dans les tissus, ensuite l'éliminer ou le neutraliser.

Tant qu'un vésiqué n'est pas traité, il faut le considérer comme dangereux pour son entourage ; comme l'action du toxique est très rapide une intervention immédiate est indispensable.

Si l'épiderme est touché, il faut : ou éliminer le toxique par les solvants habituels (pétrole, essence), ou absorber le liquide à l'aide de coton ou de buvard sans frotter, ou laver la région atteinte avec une solution d'hypochlorite qui, en oxydant l'ypérite, ou la léwisite, donne un corps de toxicité plus faible et non vésicant.

Par décomposition de l'ypérite on obtient :

1°

$$S\begin{<}{CH_2—CH_2—Cl}{CH_2—CH_2—Cl} + O = OS\begin{<}{CH_2—CH_2—Cl}{CH_2—CH_2—Cl}$$

Dichlorodiéthyl-sulfoxyde.

Ce corps est non vésicant et 25 moins toxique que l'ypérite.

2°

$$S(CH_2—CH_2—C)^2+O_2=O_2S(CH_2CH_2—Cl)$$

Dichlorodiéthyl-sulfone.

Ce corps est 10 fois moins vésicant.

3°

$$S(CH_2—CH_2—Cl)+2OH_2={}_2ClH+S(CH_2—CH_2—OH_2)$$

Thiodiglycol.

Ce corps est sans action vésicante et 250 fois moins toxique que l'ypérite.

Pour neutraliser les gaz il est donc fait usage d'agents oxydants ou chlorurants ou encore oxydants et chlorurants à la fois, en particulier du chlorure de chaux.

Ce produit pouvant être stocké permet une intervention rapide.

Il est également indispensable de disposer d'eau de Javel quoique sa stabilité soit défectueuse et soit d'une manipulation difficile, et de chlorure de chaux ordinaire plus maniable.

20 kgs de chlorure de chaux ordinaire neutralisent 1 kg d'ypérite.

Les stocks doivent être conservés dans des bâtiments spéciaux et souvent renouvelés en raison de la baisse de degré.

Avec des chlorures de chaux améliorés et à haut titre, riches en chlore actif, renfermant peu de produits hygroscopiques, moins sensibles aux variations de température, les stocks peuvent être moins importants et renouvelés moins fréquemment.

Après plusieurs années ils conservent un titre suffisant pour trouver un emploi industriel.

Le chlorure de chaux en poudre ne peut être utilisé pour les soins d'urgence à donner aux ypérités lorsque l'épiderme est humide ; il devient dans ce cas un irritant de la peau.

Si l'on utilise l'eau de Javel diluée comme désinfectant, il y a lieu de rincer ensuite avec une solution d'eau bicarbonatée à 22,5 %.

Le chlorure de chaux ordinaire et les hypochlorites à haut titre sont d'un usage très courant pour la désinfection des terrains, des bâtiments, édifices divers et objets atteints par les gaz vésicants.

Ces produits agissent par contact direct.

Ce contact est brutal, on opère en ralentissant la réaction par un mélange de sable ou de terre.

Préalablement il faut imprégner le terrain d'eau, projetée en fines gouttelettes et, après l'opération, il y a lieu de laver à grande eau, renvoyée ensuite dans des rigoles de drainage.

La désinfection des locaux, des parois verticales, de l'atmosphère ypérité se fait avec un pulvérisateur, chargé d'une solution de chlorure de chaux ou d'hypochlorite que l'on prend la précaution de filtrer au préalable.

Celle du linge, des vêtements, des draps, est faite par un lessivage dans une solution de chlorure de chaux ou d'hypochlorite additionnée de savon noir et de carbonate de soude, chauffée à 90°, en vase fermé.

3. — Le chlorure de chaux et les hypochlorites sont encore employés à la désinfection de l'eau souillée par l'ypérite, des brancards, des voitures sanitaires, des chaussures et de tous objets non destinés à la consommation.

En résumé :

La présente étude porte sur les diverses utilisations en temps de paix, des chlorures de chaux et de leurs dérivés, de leur conservation, de leur stabilité, de leur emploi aseptique. Elle traite de leur emploi efficace en temps de guerre contre les effets nocifs des gaz de combat tels que l'ypérite et les arsines vésicantes.

CHAPITRE II

EXPOSE DES TRAVAUX EFFECTUES AU LABORATOIRE

Dans les expériences que nous avons entreprises, en collaboration avec M. le Professeur Guillaume [40], nous avons d'abord voulu nous rendre compte des pertes en chlore actif des divers échantillons de chlorure de chaux, chlorure de chaux améliorés et d'hypochlorites à tout titre placés dans des conditions différentes de conservation.

Tous ces échantillons ont été placés dans des flacons goulot ou poudriers de deux cent cinquante centimètres cubes, fermés avec de bons bouchons en liège.

Ces flacons avaient été répartis de la façon suivante :

Certains séjournant sur des étagères dans un laboratoire moyennement éclairé, à l'abri des rayons solaires, les uns bouchés simplement, d'autres bouchés et entourés d'un double de papier noir (papier à plaques photographiques).

Certains autres avaient été laissés dans des flacons débouchés.

D'autres flacons bouchés et débouchés, étaient exposés aux rayons solaires pendant toute la matinée.

D'autres, enfin, avaient été disposés à la glacière à une température variant entre —4° et +2°.

Ces expériences devaient durer une année, de novembre

1938 à novembre 1939 ; mais la déclaration de guerre a interrompu notre travail et les derniers dosages ont été faits au commencement de juillet 1939.

Le titrage en degrés chlorométriques a été effectué une fois par mois, sensiblement à la même date et après agitation des flacons pour rendre la poudre bien homogène.

Puis, diverses administrations et services officiels ayant établi des cahiers des charges pour les fournitures de chlorures de chaux et d'hypochlorite de calcium, on retrouve dans presque toutes les spécifications une *épreuve de vieillissement accéléré,* qui a pour but de donner une idée de la stabilité des produits.

En général, cette épreuve a pour but de déterminer la perte en degrés chlorométriques (c'est-à-dire la perte en degrés actifs de chlore, d'un échantillon placé en tube de verre bouché au liège et conservé à l'abri de la lumière, à une température de 40°, pendant 360 heures, c'est-à-dire quinze jours.

Nous avons fait porter l'essai sur les cinq échantillons entourés d'un double de papier noir, et placés dans une étuve réglée à la température constante de 40° à l'aide d'un micro-brûleur de Bunsen.

Enfin nous avons voulu nous rendre compte si, en diluant de moité, au préalable, les hypochlorites à haut titre avec diverses substances : sable, terre, cendres de coke, sciure de bois, tourbes, charbon de bois et charbon activé, talc, carbonates, ces mélanges placés au laboratoire, dans des flacons de verre bien bouchés, subisssaient des pertes importantes au cours de leur conservation.

CHAPITRE III

METHODES DE TITRAGES EMPLOYEES

Méthode du Codex — 1937

Technique :

Prélever un échantillon moyen de chlorure de chaux pesant 10 grammes exactement. Délayer cette prise d'essai au mortier par des additions nécessaires d'eau distillée en triturant avec soin de manière à obtenir un mélange homogène.

Compléter le volume à 1 litre. Prélever 10 cc. de solution. Ajouter 1 cc. d'acide acétique, 1 gramme d'iodure de potassium, titrer avec la solution décimale d'hyposulfite de sodium.

1 cc. de solution décinormale d'hyposulfite de sodium correspond à 0,0035457 de chlore.

10 cc. cubes versés$\times$10.000$\times$0.00035457 donnent le poids de chlore dégagé par kilogramme de chlorure de chaux.

Pour exprimer le chlore en volume (degré chlorométrique : multiplier le poids de chlore en gramme par 0,315.

N. B. — Comme pour la méthode Pellerin ci-après, la solution d'hypochlorite a été diluée avec 100 cc. d'eau, le terme final de la réaction étant plus net, surtout dans le dosage des hypochlorites à haut titre.

Méthode Pellerin

Technique :

10 cc. de la solution d'hypochlorite de chaux sont dilués avec 100 cc. d'eau distillée et additionnés de 6 cc. de IK à 1/10 ; on acidue ensuite franchement avec ClH, puis on titre.

Le calcul est le même que pour la méthode Codex.

Méthode Poncius

Principe :

Si on fait agir du chlore libre sur une solution d'iodure de potassium en milieu alcalin, il y a formation d'iodate de potassium d'après l'équation suivante :

$$6Cl_6CO_2HNa+IK=10_2K+6ClNa+6CO_2+OH_2$$

Ou :

$$3Cl_2OCa+6CO_3HNa+IK10_2K+3Co_3Ca+6ClNa+3Co_2+3OH_2$$

Lorsque tout le chlore est combiné, l'iodure réagit sur l'iodate avec mise en liberté d'iode suivant l'équation :

$$10_3K+5IK+3CO_3H_2=3Co_3K_2+3I_2+3OH_2$$

Cette dernière réaction ne se produit qu'en milieu acide. Mais CO_2 suffit.

On voit, d'après ces données, que 6 atomes de Cl transforment une molécule de IK (166).

Un atome de Cl correspond à 166/6, égal à 27,67 de IK.

Pour déterminer la teneur en chlore libre d'un chlorure décolorant, on se sert d'une solution contenant 2 gr. 767 de IK par litre.

Technique :

On opère sur le liquide dilué au 1/10 dont on prend 10 cc. On ajoute du bicarbonate de soude, puis de l'empois d'amidon et on verse la solution d'iodure contenue dans une burette jusqu'à coloration bleue.

Il y a lieu d'ajouter au moins 3 gr. de bicarbonate de soude par essai.

1 cc. de la solution d'iodure de potassium correspond à 0 gr. 00355 de chlore actif.

Ensuite on évalue le poids de chlore que peut dégager 1 kg de chlorure de chaux.

Ce poids multiplié par 11,18 donne le nombre de degrés chlorométriques.

Remarques

Remarque I :

Pour chaque titrage effectué selon cette méthode nous avons pris exactement 3 gr. 20 de bicarbonate de soude, puis nous avons effectué d'autres dosages en prenant : 3, 4, 5, 6 gr. de bicarbonate.

Les résultats étaient identiques, mais si on employait une dose de bicarbonate inférieure à 3 gr., les résultats n'étaient plus constants.

Remarque II :

Si au lieu de prendre une solution d'amidon fraîchement préparée, on utilise une solution d'amidon phéniquée conservée dans une glacière, les résultats ne sont plus constants.

INTERPRETATION DES METHODES

Nous avons utilisé comparativement les trois méthodes :

a) Méthode de Bunsen

Procédé Codex avec l'acide acétique, et Procédé Pellerin avec l'acide chlorhydrique.

b) Méthode de Poncius

Les résultats ont été consignés dans des tableaux.

Nous avons toujours observé une légère différence entre les résultats obtenus en utilisant l'acide acétique et ceux obtenus avec HCl, portant sur un degré environ, en plus, dans le calcul avec HCl.

Cette différence en plus est davantage accentuée mais dans le même sens, avec la méthode de Poncius.

Nous avons souvent des écarts de 3 à 4° avec la méthode de Pellerin, dans les tableaux, où nous avons consigné nos résultats.

Au lieu d'indiquer les degrés chlorométriques obtenus dans les diverses conditions, chaque mois, nous avons établi nos tabelaux en notant les pertes en degrés chlorométriques subies par chacun des cinq produits employés aux essais.

Dosage des chlorures décolorants avant les expériences.

1° Chlorure de chaux ordinaire :

Par méthode Codex ..... 111°68
Par méthode Pellerin ..... 112°79
Par méthode Poncius ..... 117°39

2° Chlorure de chaux amélioré (Chlorfix) :

Par méthode Codex ..... 123°40
Par méthode Pellerin ..... 124°53
Par méthode Poncius ..... 127°87

3° Chlorures de chaux basiques dits à haut titre :

a) *Jav.*

Par méthode Codex ..... 213°59
Par méthode Pellerin ..... 213°95

b) *Perfix.*

Par méthode Codex ..... 220°65
Par méthode Pellerin ..... 221°77
Par méthode Poncius ..... 230°30

c) *Perchlorfix.*

Par méthode Codex ..... 221°12
Par méthode Pellerin ..... 222°24
Par méthode Poncius ..... 229°19

Les divers essais effectués avec ce dernier produit ne portent que sur une durée de quatre mois, les produits ne nous étant parvenus qu'au début de février.

ÉPREUVE DE CONSERVATION PROLONGÉE

(FLACON BLANC BOUCHÉ, température du Laboratoire)

(Pesés en degrés chlorométriques)

MÉTHODE CODEX

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois	7 mois
Chlorure de Chaux ord. . .	1°68	2°80	5°58	6°70	7°68	8°38	14°68
Chlorfix	3°35	5°02	5°58	6°14	7°05	7°81	10°81
Jav.	5	0°49	1°40	1°40	4°29	6°99	9°22
Perfix.	0	0°55	1°20	1°20	2°55	3°99	6°22
Perchlorfix	0	0°82	1°67	3°02	3°92	4°75	6°32

MÉTHODE PELLERIN

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois	7 mois
Chlorure de Chaux ord. . .	1°67	3°34	4°58	6°69	7°70	8°93	15°70
Chlorfix	3°35	5°58	6°14	6°70	7°30	8°37	11°93
Jav.	0	0°36	1°36	1°36	4°73	7°45	10°43
Perfix.	0	1°73	1°73	2°30	3°99	4°23	7°35
Perchlorfix	0	0°84	1°68	3°08	4°02	4°95	7°55

MÉTHODE PONCIUS

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois	7 mois
Chlorure de Chaux ord. . .	1°77	4°47	6°15	7°27	8°24	10°06	17°80
Chlorfix	3°35	6°57	6°57	7°13	7°89	8°25	12°45
Jav.	0	1°67	1°67	1°82	4°82	9°08	11°87
Perfix.	0	2°23	2°23	3°28	4°70	5°94	8°50
Perchlorfix	0	1°90	2°79	4°15	4°70	5°50	8°60

ÉPREUVE DE CONSERVATION PROLONGÉE

(En Flacon ouvert à la température du Laboratoire)

MÉTHODE CODEX

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire.....	5°58	7°82	11°17	15°32	24°57	43°56
Cnlorfix	3°90	5°58	7°99	8°20	8°93	16°19
Jav.....	1°31	3°08	3°63	6°36	12°58	42°72
Perfix.....	1°73	3°99	4°55	5°10	6°70	11°81
Perchlorfix	0	1°12	3°34	11°72		

MÉTHODE PELLERIN

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire.....	5°58	8°37	11°16	15°33	24°56	43°55
Chlorfix	3°91	6°14	8°37	8°40	8°93	16°19
Jav.....	1°20	2°88	3°44	6°20	11°81	41°96
Perfix.....	1°73	4°56	5°11	6°63	7°34	11°81
Perchlorfix	0	1°12	3°35	11°73		

MÉTHODE PONCIUS

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire.....	5°59	10°06	12°86	16°99	25°15	44°72
Chlorfix	2°66	7°13	8°25	8°65	9°36	16°07
Jav.....	1°67	3°91	4°47	6°45	12°29	42°48
Perfix.....	2°23	5°59	6°14	7°04	8°94	15°05
Perchlorfix	0	1°89	4°48	14°54		

ÉPREUVE DE VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ

MÉTHODE CODEX

	15 j.	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ord. . .	29°98	50°08	108°72	110°39	0		
Chlorfix	5°96	7°08	22°71	24°38	26°06	35°02	45°04
Jav.	5°31	9°77	14°79	24°89	46°39	67°29	80°60
Perfix.	0°65	5°67	9°02	18°51	31°45	44°20	54°25
Perchlorfix	1°42	3°06	8°92	15°92	28°20		

MÉTHODE PELLERIN

	15 j.	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ord. . .	31°27	51°37	111°12	112°79			
Chlorfix	6°14	7°26	23°45	25°12	26°80	35°14	45°22
Jav.	4°55	9°58	14°61	24°09	46°29	66°53	79°94
Perfix.	1°12	5°11	9°58	19°07	31°50	44°19	54°25
Perchlorfix	1°59	3°32	8°93	15°64	28°92		

MÉTHODE PONCIUS

	15 j.	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ord. . .	33°54	55°90	115°	117°39			
Chlorfix	6°55	8°81	25°02	25°57	27°25	35°20	45°14
Jav.	5°59	9°50	16°77	25°15	47°15	68°75	81°61
Perfix.	2°23	6°70	12°21	22°35	33°15	46°94	58°13
Perchlorfix	1°68	3°91	10°77	18°45	29°07		

ÉPREUVE DE CONSERVATION PROLONGÉE A LA GLACIÈRE

MÉTHODE CODEX

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	3°35	3°35	3°35	3°35	3°35	3°35
Chlorfix	0°56	0°56	0°56	0°56	0°56	0°56
Jav.....	0	0	0	0	0	0
Perfix.....	0	0	0	0	0	0
Perchlorfix	0	0	0	0		

MÉTHODE PELLERIN

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire.....	3°34	3°34	3°34	3°34	3°34	3°34
Chlorfix	0°56	0°56	0°56	0°56	0°56	0°56
Jav.....	0	0	0	0	0	0
Perfix.....	0	0	0	0	0	0
Perchlorfix	0	0	0	0	0	0

MÉTHODE PONCIUS

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire.....	4°47	4°47	4°47	4°47	4°47	4°47
Chlorfix	0°68	0°68	6°68	0°68	0°68	0°68
Jav.....	0	0	0	0	0	0
Perfix.....	0	0	0	0	0	0
Perchlorfix	0	0	0	0	0	0

ÉPREUVE DE CONSERVATION PROLONGÉE

(A la température du Laboratoire en flacons bouchés à l'abri de la lumière)

MÉTHODE CODEX

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	1°02	1°68	2°23	2°23	2°50	3°35
Chlorfix	2°79	2°79	2°79	2°79	2°90	3°90
Jav.....	0	0	0	0	1°40	2°52
Perfix.....	0	0	0	0	0°61	1°20
Perchlorfix	0	0	0°47	1°08		

MÉTHODE PELLERIN

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	1°11	1°67	2°13	2°13	2°45	3°34
Chlorfix	2°79	2°79	2°79	2°79	2°92	3°91
Jav.....	0	0	0	0	1°20	2°22
Perfix.....	0	0	0	0	0°64	1°21
Perchlorfix	0	0	0°47	1°59		

MÉTHODE PONCIUS

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	1°12	1°58	2°24	2°24	2°51	3°36
Chlorfix	2°66	2°66	2°66	2°66	2°87	4°34
Jav.....	0	0	0	0	1°11	2°79
Perfix.....	0	0	0	0	0°56	1°67
Perchlorfix	0	0	0°56	1°68		

ÉPREUVE DE CONSERVATION PROLONGÉE

(En flacons blancs bouchés exposés aux Rayons du Soleil)

MÉTHODE CODEX

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	2°23	3°98	6°70	9°49	26°80	49°61
Chlorfix	3°35	5°58	5°58	9°49	18°42	47°23
Jav.....	1°37	6°99	9°45	12°39	28°20	51°65
Perfix.....	1°20	4°55	7°06	11°07	21°85	33°03
Perchlorfix	1°12	8°27	15°62	25°68		

MÉTHODE PELLERIN

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	2°13	4°46	6°69	9°49	26°79	49°62
Chlorfix	3°91	5°58	5°58	9°49	18°42	47°24
Jav.....	1°20	6°79	9°58	12°61	27°44	51°46
Perfix.....	1°73	5°11	7°82	11°85	21°87	33°03
Perchlorfix	1°11	8°27	15°64	25°69		

MÉTHODE PONCIUS

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	2°80	5°59	6°71	10°06	28°04	51°24
Chlorfix	3°78	6°01	6°01	10°48	17°75	46°17
Jav.....	1°68	7°26	11°18	13°17	29°06	52°54
Perfix.....	1°67	6°14	10°06	14°49	24°59	36°33
Perchlorfix	1°12	8°30	16°77	27°95		

ÉPREUVE DE CONSERVATION PROLONGÉE

(Aux Rayons Solaires en flacons blancs débouchés)

MÉTHODE CODEX

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	7°82	27°37	37°98	44°68	67°01	81°50
Chlorfix	5°02	8°93	9°49	17°30	34°05	68°97
Jav.....	11°55	19°92	52°57	63°37	66°17	99°68
Perfix.....	7°31	16°83	38°05	38°80	44°20	75°47
Perchlorfix	3°91	8°60	26°80	50°25		

MÉTHODE PELLERIN

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire	7°81	27°92	37°97	44°67	67°	81°40
Chlorfix	5°02	8°93	9°49	17°31	34°06	68°99
Jav.....	11°32	19°07	52°01	63°35	65°98	99°71
Perfix.....	7°52	17°40	38°61	39°	44°19	75°47
Perchlorfix	4°46	8°59	26°80	50°25		

MÉTHODE PONCIUS

	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois
Chlorure de Chaux ordinaire.....	8°85	27°95	39°69	44°72	68°20	82°31
Chlorfix	5°45	9°36	10°48	17°19	33°96	69°10
Jav.....	11°61	19°	53°66	64°65	67°07	100°21
Perfix.....	7°32	17°88	40°80	41°10	45°83	76°92
Perchlorfix	4°48	8°70	27°95	51°99		

ÉPREUVE DE DILUTION DE PERFIX 220°65 avec diverses substances

MÉTHODE CODEX

	15 j.	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois
Avec Co_3 Ca	12°93	12°93	16°81	24°65	25°21	26°33
Avec Co_3 HNa.....	63°18	64°28	74°36	86°63	88°87	91°10
Avec Co_3 Na_2	20°75	20°75	22°18	26°33	57°60	58°71

MÉTHODE PELLERIN

	15 j.	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois
Avec Co_3 Ca	12°93	12°93	16°80	24°65	25°22	26°33
Avec Co_3 H Na.....	63°19	64°31	74°23	86°64	88°87	91°10
Avec Co_3 Na_2	20°76	20°76	22°19	26°33	57°61	58°72

MÉTHODE PONCIUS

	15 j.	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois
Avec Co_3 Ca	12°85	12°85	16°92	25°15	26°83	27°95
Avec Co_3 H Na.....	64°84	66°07	76°41	89°44	91°67	93°91
Avec Co_3 Na_2	20°12	20°12	23°21	27°95	60°37	61°49

ÉPREUVE DE DILUTION DE PERCHLORFIX titrant 221°12 avec

MÉTHODE CODEX

	15 jours	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois
Sable	0	0	1°12	4°46	4°46
Talc	0	1°02	2°20	3°34	3°34

MÉTHODE PELLERIN

	15 jours	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois
Sable	0	0	1°14	4°46	4°46
Talc	0	1°20	2°32	3°44	3°44

MÉTHODE PONCIUS

	15 jours	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois
Sable	0	0	1°11	4°48	4°48
Talc	0	1°16	2°35	3°46	3°46

ÉPREUVE DE DILUTION DE PERCHLORFIX titrant au départ 210°51

MÉTHODE CODEX

	15 jours	1 mois ½
Sciure de bois	1°67	161°91
Tourbe	2°79	210°51
Terre	2°79	6°14
Cendres de coke	0	0°55

MÉTHODE PELLERIN

	15 jours	1 mois ½
Sciure de bois	1°67	161°94
Tourbe	2°79	211°63
Terre	2°79	6°13
Cendres de coke	0	0°56

MÉTHODE PONCIUS

	15 jours	1 mois ½
Sciure de bois	1°68	162°10
Tourbe	2°80	216°33
Terre	2°80	6°15
Cendres de coke	1°	0°58

RESULTATS

A. — Epreuves de conservation prolongée

Il résulte de l'ensemble des résultats obtenus :

1° Que les hypochlorites à haut titre sont beaucoup plus stables que le chlorure de chaux ordinaire et que le chlorure de chaux amélioré.

En tenant compte des résultats sur les échantillons de laboratoire en flacons bouchés, les pertes, après sept mois, sont de 6°22 pour Perfix, et pour le chlorure de chaux ordinaire et amélioré, elles sont respectivement de 14°69 et 10°81.

La différence est plus sensible quand on examine les pertes en flacons débouchés à la température de laboratoire.

Les pertes, après six mois, sont de 11°81 pour Perfix et de 43°56 et 16°19 pour les chlorures de chaux ordinaire et amélioré.

Quant aux pertes subies par les flacons exposés aux rayons solaires, les pertes sont sensiblement les mêmes, mais plus élevées pour le chlorure de chaux ordinaire.

Ce dernier en flachon bouché et débouché et le chlorfix en flacon débouché ne remplissent plus les conditions exigées par le Codex.

2° Le maximum de stabilité est obtenu à l'abri de la lumière et à basse température puisque :

a) à la glacière les échantillons n'ont pas varié de titre ;

b) dans les flacons entourés de papier la perte n'a été que de 2°52, 1°20, 1°8,

pour *Jav, Perfix* et pour *Perchlorfix,* respectivement après six mois et quatre mois.

Cela confirme entièrement les précautions qui doivent être prises pour leur conservation (avec leur valeur), des hypochlorites à haut titre: mise en flacon bouché, à basse température et à l'abri de la lumière.

B. — Epreuve de vieillissement accéléré

Cette expérience très intéressante nous a montré que le chlorure de chaux ordinaire titrant 110° chlorométriques au départ ne résistait pas à l'action de la chaleur.

En quinze jours, durée officielle de l'épreuve de vieillissement, il avait déjà perdu environ le quart de son titre, donc n'était plus Codex.

En deux mois et demi son chlore avait complètement disparu.

Alors que les hypochlorites à haut titre, notamment *Perfix* et *Perchlorfix,* supportent facilement l'épreuve de vieillissement, en prolongeant cette épreuve, leur teneur en chlore actif demeure encore très élevée, après plusiurs mois, à la température constante de 40°.

C. — Epreuve de dilution avec diverses substances

C'est surtout avec le sable, préalablement calciné au moufle, pour le priver de toute matière organique, le talc et les cendres de coke, que les hypochlorites à haut titre

(nous avons opéré avec *Perfix* et *Perchlorfix* seulement) se conservent le mieux.

Avec les alcalins et les alcalino-terreux, les pertes augmentent progressivement avec la durée de conservation (notamment avec le bicarbonate de soude) ; avec la terre de jardin, les pertes sont beaucoup plus importantes qu'avec le sable.

La sciure de bois et la tourbe, qui sont quelquefois conseillées, pour diluer le chlorure de chaux ordinaire, avec les deux hypochlorites envisagés, ont subi une perte formidable en chlore actif, dès le premier mois, ce qui n'est pas pour nous surprendre.

Des mélanges (parties égales) de ces hypochlorites avec le charbon de bois et le charbon activé, n'ont pas tenu et se sont enflammés spontanément (sans produire de dégagement de chlore), soit dans le mortier, soit dans le flacon lors de la répartition.

CONCLUSIONS

De l'ensemble des essais que nous venons d'exposer, il résulte que :

1° Les méthodes de titrage chlorométrique que nous avons employées comparativement pour l'appréciation de la valeur des chlorures-hypochlorites, donnent des chiffres légèrement différents, mais de même ordre.

Avec la méthode de PONCIUS, les chiffres sont plus élevés, de même avec l'emploi de ClH (Méthode de PELLERIN).

2° Les hypochlorites de calcium à haut titre, faciles à manier (car ils sont sous forme de poudres sèches et non hygroscopiques), en prenant certaines précautions néanmoins (lunettes et masque contre les poussières), car ils irritent la muqueuse olfactive et les yeux, sont des produits d'excellente conservation, qui, dans la pratique, lorsque leur prix de revient sera abaissé, sont appelés à remplacer le chlorure de chaux pour la fabrication d'eau de Javel, pour son emploi dans l'industrie du blanchiment et comme désinfectant, par suite de la conservation facile de leur titre, même lorsqu'ils sont soumis. à l'action d'une température élevée, par exemple dans les contrées chaudes.

3° Dans une nouvelle guerre, et s'il y avait des gaz employés (donc de l'ypérite) ils pourraient être facile-

ment utilisés (après dilution, à cause précisément de leur titre élevé).

Ces dilutions pourraient être préparées à l'avance et conservées pendant plusieurs mois dans des pots en grès ou dans des cylindres métalliques, peints extérieurement à l'aluminium et revêtus intérieurement d'une peinture anti-chlore, pour être répandues sur l'ypérite liquide, sans crainte de perte en chlore actif, au cours de la conservation comme cela pourrait advenir avec le chlorure de chaux ordinaire.

L'avantage de cette dilution serait d'éviter le gaspillage de ces produits d'un prix élevé qui, au début d'une guerre, seraient peut-être en quantité limitée.

Clermont-Ferrand :
le 2 Juillet 1941.

Vu :
Le Président du Jury :
A. GUILLAUME.

Vu et Approuvé :
Clermont-Ferrand,
le 4 Juillet 1941.

Le Doyen
de la Faculté de Pharmacie :
A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :
Pour le Recteur de l'Académie de Strasbourg :
DANJON.
Vice-Président du Conseil de l'Université de Strasbourg.

BIBLIOGRAPHIE

1. Berthollet. — (*Ann. de Chim.*, t. II, p. 151, 1789).
2. Berthollet. — Préparation de l'Eau de Javel. (*Ann. Chim.*, t. II, 1794).
3. Arling. — (*Medical Repository*, p. 139, février 1826).
4. A. Chevallier. — L'art de préparer les chlorures de chaux, de soude et de potasse (p. 5, 1829).
5. A. Chevallier. — L'art de préparer les chlorures de chaux, de soude et de potasse (pp. 40, 43, 53, 1829).
6. L.-R. Le Canu. — Chlorure d'oxyde de sodium (1843).
7. M. C. Goepner. — Recherche sur les chlorures de chaux. (*Jour. Pharm. et Chim.*, t. XIX, p. 397, 1874).
8. M. C. Goepner. — Recherches sur les chlorures de chaux. (*Journ. Pharm. et Chim.*, t. XIX, p. 397, 1874).
9. Hanriot. — (*Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 1, 1890).
10. Jungfleisch. — Manipulations de Chimie (2e édit., 1893).
11. H. Ditz. — (*Zeitschrift für Angewandte Chemie*, t. III, pp. 25, 49, 105, 1901, et t. IV, p. 479, 1902).
12. Birckenbach. — Chlorkalk als Brand ursache. (*Schweiz Wochenschr. f. ch. u. Ph.*, t. XLII, p. 397, 1904).
13. N. Tarugi. — Sur la formation et la constitution du chlorure de chaux. (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 678, 1906).
14. F. Ducelliez. — Le titrage des chlorures décolorants. (*Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 209, 1913).
15. M. D. Dakin. — Les solutions d'hypochlorites dans le traitement des blessures. (*Journ. de Pharm. et Chim.*, p. 326, 1915).
16. Lorrain, Smith, Drennam, Rettlie et Campbell. — (*Brit. Med. Journ.*, juin 1915).
17. Daufresne. — (*Presse Médicale*, 23 octobre 1916).

18. M. Pozzi. — Nouveau procédé de préparation de la solution d'hypochlorite de soude de Dakin. (*C. R. Acad. de Méd.*, t. LXXV, p. 336, 1916).

19. A. Thomas. — (*Journ. Amer. Pharm. Assoc.*, p. 940, 1922).

19. G. Deniges, L. Chelle, A. Labat. — Précis de Chimie analytique, p. 722.

19. Mouziols. — Préparations du chlorure de chaux pour désinfection des mains. (*Un. Pharm.*, p. 318, 1918).

20. Dakin et Dunham. — Manuel des Antiseptiques. (Traduction Daufresne, Paris, 1918).

21. H. Ditz. — Conditions optima à la fabrication du chlorure de chaux dans les appareils mécaniques. (*Chim. et Ind.*, p. 393, 1918).

22. A. Guillaume. — Extraits et eaux de Javel du commerce. (*Bull. Sc. Pharm.*, 1921, *28*, p. 558). — Note sur la conservation des eaux de Javel du commerce. (*Bull. Sc. Pharm.*, 1922, 29, p. 555).

23. J. Royer. — La détermination du degré chlorométrique dans les chlorures décolorants. (*Ann. Fals. et Fraudes*, p. 146, 1922).

24. B. Neumann et Hauck. — (*Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 438, 1926).

24. M. L. Gizolme. — La rétrogradation des chlorures de chaux conservés en fûts. (*Ann. des Fals. des Fraudes*, p. 148, 1922).

25. M. L. H. Freydlender. — Chem. Fab. Griesheim Elektron. (*B. F.* 538061 du 13 mars 1922 et 563583 du 28 sept. 1923).

26. Nakamura. — Dosage du chlore dans le chlorure de chaux. (*Ann. Fals. et Fraudes*, p. 286, 1924).

26 bis. — M. Yardin. — Notes sur les liquides antiseptiques chlorés préparés avec les produits industriels. (*Journ. Pharm. et Chim.*, t. II, p. 141, 1925).

27. Arrêté Viziriel, du 5 mars 1928. (*Ann. des Fals, des Fraudes*, p. 302, 1928).

28. M. L. Schmitt. — Un danger à signaler. (*Bull. Sc. Pharm.*, t. X, p. 209, 1929).
29. H. Ditz. — Formation et composition du chlorure de chaux. (*Bull. Soc. Chim.*, t. XLVIII, p. 1230, 1930).
30. M. L. H. Frylender. — Le chlorure de chaux et ses applications. (*Rev. Prod. Chim.*, 31 août 1930).
30. Lestra. — Chlorométrie et degré chlorométrique. (*Bull. Sc. Pharm.*, t. XXXVII, pp. 303 et 308, 1930).
31. H. Ditz et R. May. — Dosage du chlore actif dans le chlorure de chaux. (*Bull. Soc. Chim.*, t. L, p. 186, 1931).
32. Kling et Schmutz. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences (22 juin 1931).
33. Kling et Schmutz. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences (22 juin 1931).
34. M. de Keghel. — Les produits de blanchiment domestique, mercenaire et industriel (p. 119).
34. B. Neumann et C. Kröger. — Sur la formation du chlorure de chaux. (*Bull. Soc. Chim.*, t. LII, p. 620, 1932).
35. Cristau (X. M.). — Notes sur l'épuration des eaux de boisson par la javellisation et sur les applications dans le milieu militaire. (*Archives de Méd. et Pharm. militaires*, t. XCVI, n° 3, mars 1932).
36. Thomann. — Les solutions de Dakin des différentes Pharmacopées. (*Congrès int. de Pharm. Bruxelles*, 1935).
37. F. Sternon. — Les antiseptiques chlorés. (*Revue de thérap. « Meurice »*; pp. 42-43, 1936).
38. C. W. Bunn, L. M. Clark et T. L. Clifford. — Constitution et formation du chlorure de chaux. (*Chim. Phys.*, C. P., p. 17, 1936).
39. P. Lebeau, C. Courtois. — Traité de Pharmacie chimique, t. I, p. 22, 2e édition. (Masson, éditeur), 1938.
40. A. Guillaume et Y. Nicolas. — Les hypochlorites de calcium à haut titre et leur conservation. (*Annales de Chimie analytique*, t. XXI, n° 10, 15 oct. 1939, p. 261).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 7

CHAPITRE PREMIER. — Etude générale des chlorures de chaux et hypochlorites de calcium à haut titre . . 11

A. — Préparations 11

B. — Constitution du chlorure de chaux 14

C. — Propriétés 17

D. — Méthodes de dosages employées pour le titrage des hypochlorites 18

E. — Conservation et rétrogradation du chlorure de chaux 24

F. — Produits dérivant du chlorure de chaux 26

G. — Utilisation des divers chlorures 32

CHAPITRE II. — Exposé des travaux effectués au laboratoire 41

CHAPITRE III :

I. — Méthodes de titrage employées 43

Méthode Codex 43

Méthode Pellerin 44

Méthode Poncius 44

II. — Interprétation des méthodes employées 47

III. — Résultats 59

A) Epreuves de conservation prolongée 59

B) Epreuves de vieillissement accéléré 60

C) Epreuves de dilution avec diverses substances 60

CONCLUSIONS 63

BIBLIOGRAPHIE 65

IMPRIMERIE SPECIALE
DE
MM. VIGOT Frères